実験－1　無機物の分析

ある物性（例えば，電気伝導率，機械的強度など）をもつ固体無機物質を入手したとき，その物性が固体物質のどのような因子によって決定されているのか調べることは，より特性の優れた物質を開発するために非常に重要である。その材料特性を決定する因子は非常に多彩であるが，基本的な因子として以下の3点が挙げられる。

(1) その物質を主に構成する元素の種類およびその組成

(2) その物質の結晶構造

(3) 微量（ppmオーダー）に含有される元素の定性およびその濃度

本実験では，上記の情報を得るための分析手法の原理・特徴を学習し，そのための前処理方法やデータ解析法の習熟を目的とする。(1) (2) に関しては，未知試料に対して，蛍光X線分光法とX線回折法により，その試料の同定（物質名を決定）および混合比を求める。(3) に関しては，誘導結合プラズマ発光分光法と原子吸光法により，酸化物中に含まれるppmオーダーの微量元素の定性・定量分析を行う。

【実験1 (A)】X線を用いた無機物質の同定

1(A).1：解説

X線は，物質の構造解析・成分分析に非常に多く用いられる電磁波である。光電効果を利用して元素の種類や量を調べる蛍光X線分光法や，波の性質を利用して結晶構造を解析するX線回折法について以下に解説する。

1(A).1.1:　X線の発生

X線は，1895年にドイツの W.C. Röntgen により発見された。また，M. V. Laueらによる1912年のX線回折の実験から，X線が電磁波の一種であることが実験的にも証明された。波長は10～0.01nmの領域であって（10nm程度までは軟X線に分類することもある），エネルギーが比較的高く，可視・紫外光と異なった性質も有している。ある程度強力なX線を発生させるために一般的に用いられているのは，真空中においてフィラメントを加熱して得られる熱電子を高電圧で加速し，金属（対陰極）に衝突させて発生させる（図1）方法である。

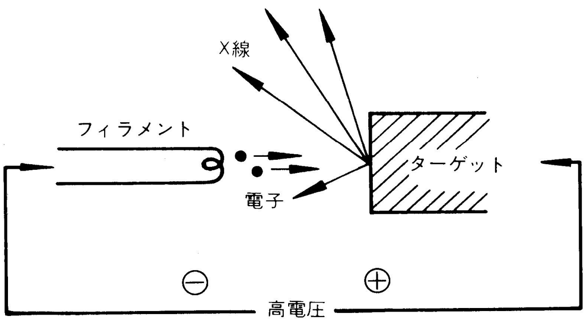


図1　X線の発生

入射される電子の運動エネルギーの99％以上は熱として逃げてしまう。したがって，X線管では得られるX線の出力は対陰極物質の冷却効率（あるいは対陰極の融点と熱伝導率）に依存する。次式がX線の発生効率を表わす式となる。

$$\varepsilon = 1.1\times10^{-9}\ Z\ V$$

ここでZは対陰極に用いた金属の原子番号，Vは加速電圧（V）である。通常，対陰極としては，Cr，Fe，Co，Cu，Mo，Ag，Wなどが使われている。また，加速電圧は，対陰極の融点などにより上限が設定されている。

放出されるX線は，連続X線と特性X線（固有X線）の二つに分類される（図2参照）。電子が物質中の電

子によって非弾性的に散乱された場合，電子が失ったエネルギーがX線という電磁波の形で放出される。この過程を制動輻射と呼び，発生するX線は連続スペクトルを示すために連続X線あるいは白色X線と呼ばれる。この場合，連続X線の発生量は物質の対陰極物質の原子番号が大きいほど大きくなる。一方，物質に高エネルギー粒子（光子，電子，イオンなど）を入射すると，ある確率で物質内の原子の内殻電子が励起され，その軌道から放出される（空孔を作る）。この内殻軌道に外側の軌道の電子が遷移するとき（緩和過程），二つの軌道のエネルギー差に相当するエネルギーのX線が放出される。これを特性X線と呼ぶ。内殻軌道の準位のエネルギーは元素に固有の値をとるため，特性X線も元素に固有のエネルギー値をとることになり，ターゲットを構成する原子に固有の値となる。またその強度は，連続X線に比べて非常に強く，通常特性X線を一次X線として利用する。

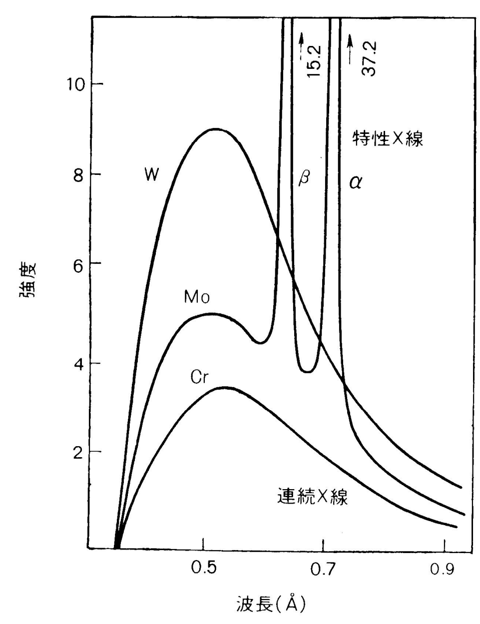


図2　X線スペクトル

この一次X線を物質に照射すると図4のような現象が起こる。すなわち，①散乱（コンプソン散乱，レーリー散乱），②透過光（透過X線），③特性X線（螢光X線）の発生，④吸収後熱に変換されるなどである。このうち，①のレーリー散乱はX線回折法に利用され，②は医療機器（例えばレントゲン）や工業用X線透過法，③は元素分析の螢光X線分析などに用いられている。

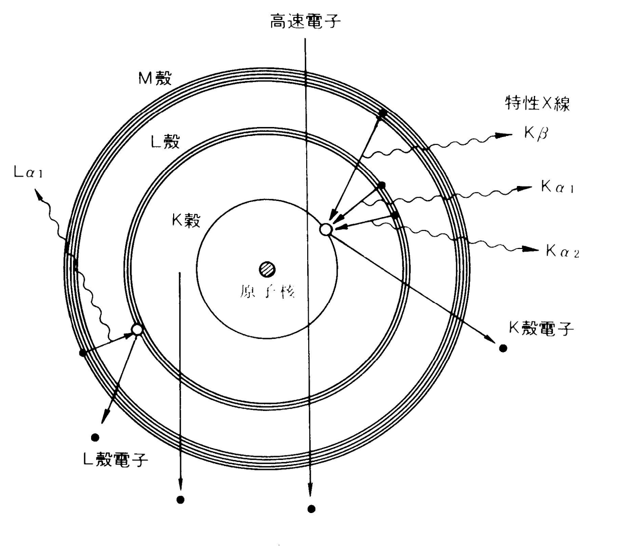


図3　特性X線の発生原理

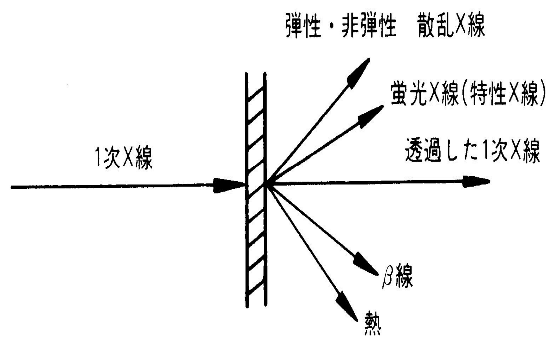


図４　１次X線と物質の相互作用

1(A).1.2:　X線回折法

(1) 原理

X線回折法の歴史は極めて古く，かつ現在もその重要性を少しも失うことなく使われている有用な測定法であり，結晶の構造（原子の配置，正確には電子密度の分布）を決定する。その詳細は標準的教科書に任せるとして，無機材料の研究に最も広く用いられている粉末法について説明する。

特定波長の単色X線（本実験の場合は銅の$K_{\alpha 1}$＝1.54050Å）を粉末結晶に照射すると，各格子面で

X線による回折現象がおり，この回折パターンを測定データとして得る。これらの回折パターンはブラッグの式

$$2\ d\ \sin\theta\ =\ n\ \lambda$$

ここで，　d：格子面間隔，θ：ブラッグ角，n：正の整数，λ：回折X線の波長（銅の$K_{\alpha 1}$＝1.54050Å）であらわされる。十分に微細な結晶粒が多数含まれている試料を各粒子の配列がランダムな状態で測定すれば，その結晶中に存在する格子面に対応した回折パターンが得られる。

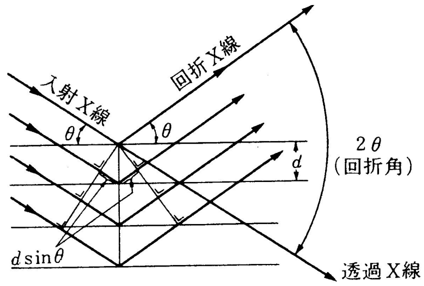


図5　ブラック条件

この回折パターンと既知物質に関するデータを対比して結晶種の同定を行うのが粉末法X線回折の原理である。X線回折法による定性分析は次の特徴を持つ。

1．結晶構造から化合物の同定が可能。
2．化合物の相，変態の区別が可能。
3．試料は少量でよく，消耗しない。
4．試料は粉末以外に，板状，塊状などの形状でも良い。

但し，次のような限界がある。

5．微小量の混合物は検出が困難。（検出限界は0．1～10％程度）

（2）　装置の構成

最も標準的なX線回折計の構成を図6に示す。X線発生装置から発生した一次X線はゴニオメータに導かれ試料に照射され，回折したX線がシンチレーション計数管等の検出部で電気信号に変えられレコーダーに記録される。現在は記録部がレコーダーからパーソナルコンピューターに代わり，データの記録，検索の機能，及びX線発生部の制御，ゴニオメータや検出部の条件設定を行うなど制御演算部としての機能を有している。各部の概略を以下に解説する。

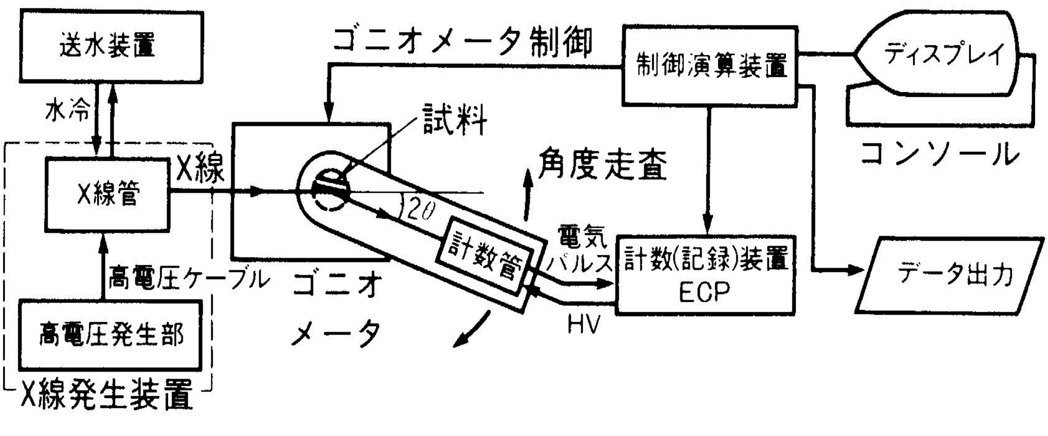


図6　X線回折装置の概要

〔X線発生部〕

X線を発生させる管球は封入式管球と組立式管球がある。強力なX線や焦点を絞ったX線を得るときには組立式管球を用いるがこれについては専門書を参照し，本章では封入式管球について解説する。X線管球の構成を図7に示す。管内部は10^{-7}～10^{-8}Torrの高真空になっている。高電圧発生部からX線管球の陰極（主にタングステンフィラメント）に負の高電圧が供給される。加熱された陰極から出る熱電子を加速し，ターゲット（対陰極）に衝突させることにより特性X線が放射される。電子のもつエネルギーの0.1%程度はX線に変換されるが，大部分は熱となって消耗される。このためターゲットの裏面を必ず水で冷却している。ターゲットにはCr, Fe, Co, Cu, Mo, Ag, Wなどのものがあるが，その選択は試料によるX線の吸収，必要なd値の範囲と精度などを考慮して決定する。X線回折で利用するd値（面間隔）の範囲は10Å～1Åがほとんどであり，この間の回折線を比較的良く分離させて測定する必要がある。この目的を満たすX線管球として一般にCuのX線管が良く使われており，本実験でもこれを使用する。また，X線強度を選ぶ電圧，電流も試料の状態を考慮の上，装置付属の取扱説明書を参照して設定する。ターゲットへ向う電子束は，ウェーネルト円筒(Wehnelt cylinder)に適当な電場をかけて発散をおさえ，ターゲット上に必要な大きさの焦点を結ばせる。X線はターゲットの表面から，あらゆる方向に放射される。普通，ターゲットの近傍に窓が設置され，この窓よりX線が管外にとり出される。この窓はX線をよく通し高真空に耐えられるBe膜がよく用いられる。なお，X線管球に触れる際に絶対にこのBe膜に手を触れてはならない。

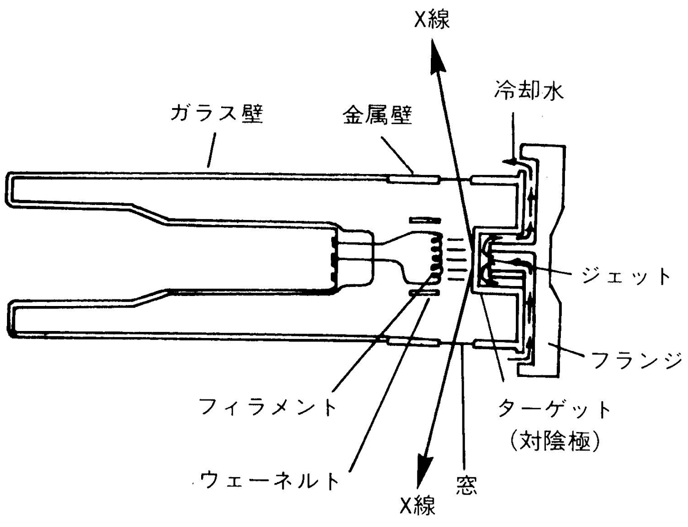


図7　X線管球の構成

〔ゴニオメータ〕

図8にゴニオメータの構成とに光学系の原理図を示す。試料は焦点円周上におく。従来の装置は回折X線の検出部が走査するように設計されていたが，近年小型の汎用型の装置で試料部が回転するものもある。それぞれ長短はあるが，基本的な定性，定量にはほとんど影響を与えない。試料は円弧上におければ理想的であるが，実際には平面状に押しかためたものを置き，近似的に円周上にあるものとみなす。試料中にはあらゆる方向に向いた微結晶がランダムに

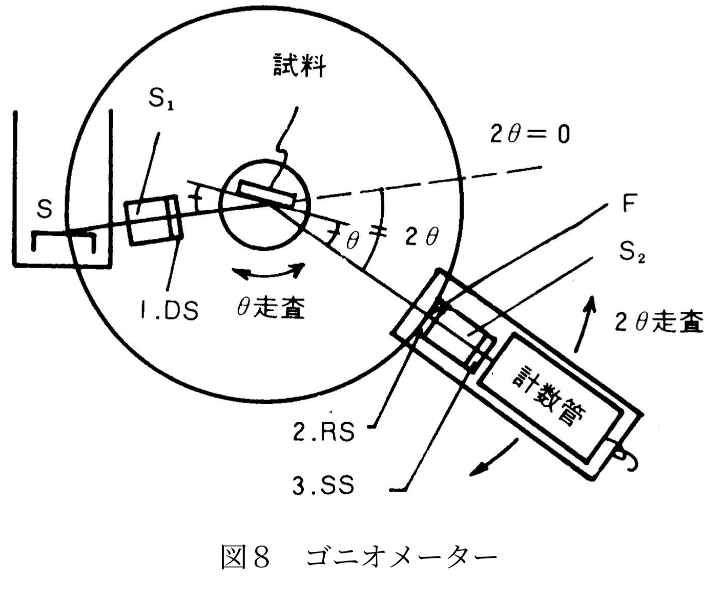
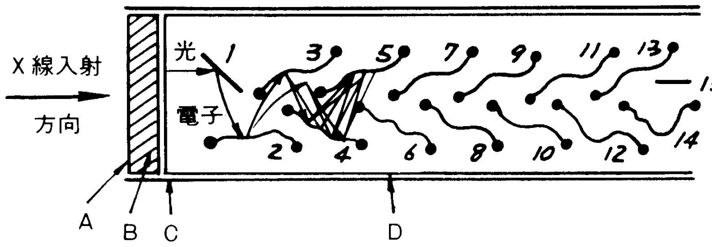


図8　ゴニオメーター

多数存在するため，焦点円周上にある試料の全面から回折したX線が同じ焦点内の受光スリットのある点に集中する。以上，試料と検出器（受光スリット）をθ－2θの関係で走査すれば回折パターンが得られることになる。

〔検出部〕

回折X線を検出し電気信号に変換するのが検出部である。検出部の構成を図9示す。本実験では一次X線源としてCuの管球を使用していることはすでに述べた。管球からはK_α線の他にK_β線も発生し同様に回折線を出している。これが，ノイズや疑似ピークの原因となる。そこで，周期律表で隣り合った元素の物質をK_β線フィルターとしてRSの位置に設置することによりK_α線の回折線のみを選択して検出する（本実験の場合Ni薄膜を使用）。また，近年，モノクロメータを置きK_β線を除去している装置もある。回折されたX線は検出器で電気的な信号に変換され制御演算部で波形処理される。検出器には，比例計数管やシンチレーションカウンターが使用され（本実験の場合シンチレーションカウンターを使用），回折されたX線の単位時間当りの光子数（Count per second, cps）を測定する。



A：Be
B：発光体（シンチレータ　NaI)
C：遮光材料
D：光電子増倍管（フォトマルチプライヤ）
1：陰極（ホトカソード）
2～14：ダイノード
15：陽極

図9　シンチレーション検出器

〔制御演算部〕

反射角に対しての回折X線強度分布（X線回折パターン）はストリップチャートレコーダーに記録されるのが一般的であった。現在は得られた信号をコンピューターに直接取り込み，スムージング，バックグラウンド補正，さらには得られた回折パターンからデータ検索をおこない，結果をプリントアウトするようになっている。

近年，システム全体がコンピューター制御されており，上述の管電圧や管電流の設定，スリット幅，走査範囲，走査速度や時定数の設定はコンピューターで行っている。ただし，設定する際には試料の内容を十分に考慮し，参考書や装置付属の取扱説明書を熟読の上，慎重に行うべきである。

(3)　測定試料の作製

粉末X線回折における試料調製の基本は，測定領域（試料面）中に，あらゆる格子面がランダムに均等に分布することである。このために一般には試料を微粉末にし，試料板に押し詰め，測定試料とする。微粉末にする理由は，ランダムな分布を持たせやすいことと，測定試料中の粒子の数を多くするためである。しかし，あまり微粉末にすると，回折線がだんだん幅広くなり，強度も低下する。（この現象を用い粉末粒子の大きさを測定する方法がある。）　そのため粉末粒子の大きさが0.5μm以下にはならない方が良い。また上限としては300メッシュ（45μm）以下であれば良いとされている。定性分析では，それほど細かい注意を払わなくてもよいが，回折強度は，粒度や配向により大きく変化する。従って特に定量分析のような強度の測定に厳密を要する場合には，300メッシュのふるいを通過したものを更にメノウなどの乳鉢で一定時間粉砕することが多い。試料板は，ガラス板の一部がへこんだものを用いる。このへこみに微粉末にした試料を押し詰める。強さは手で押し付ける程度でよい。プレスなどで大きな圧力をかけると，結晶に歪みが入り，

回折線の強度に影響する場合もまれにはある。手で押し付けただけでは試料が脱落しやすく，測定困難な場合には，ヘヤースプレーなどを小量吹き付けると良い。セロテープなどで表面を押さえるのは好ましくない。多くのプラスチックフィルムは分子鎖が配向しており，それによるX線の回折があり，また散乱も多く大きな障害となる。金属のようなものは，板状のものをそのまま測定することが多いが，圧延や冷却の過程で結晶の配向がおこっている可能性は大きく，十分な注意が必要である。配向の影響を少しでも減らすため測定試料を面内で回転させることも行われる。このほか内標準（強度および回折角の補正のため）を加えたり，あるいは選択的配向を防ぐため希釈剤を加えることもある。

(4) 測定結果の解析

物質の結晶構造（格子定数）は，それぞれ物質固有のものであるため回折パターンも物質固有のものとなる。混合物であっても，回折パターンは，各々の物質の回折パターンの単なる重ね合わせにすぎない。従って，複数の成分が混在していても，X線回折法を用いて各成分の物質の定性分析が可能である。ここでは，X線回折法による定性分折の特徴，方法，解析にあたっての留意点について述べる。

〔ICDDカードと索引書〕

X線回折法による定性分析では，既知物質の回折パターンが必要で，アメリカの「International Centre for Diffraction Data」が提供しているデータベースのＩＣＤＤカードが使用されている。以前は，ＪＣＰＤＳ（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）カードと呼ばれ，現在もこの名前を用いる研究者が多いが、今後はＩＣＤＤカードに統一される。このカードは一つの物質について，回折データ（格子面間隔d値，回折線強度，ミラー指数など），結晶学データ，光学的データおよび測定条件などが1枚のカードに記載されている。このカードの一例とその記載内容を図１０に示す。

１９８０年では、無機化合物が約３８，０００枚，有機化合物が約１５，０００枚収録されており，毎年無機物1,５００枚，有機物５００枚のデータが追加されている。これらはカード形式の他に，1ページに3枚分を印刷したBook Form（化学・生命系図書室で管理しているものもこの形式である）や，保管に便利なマイクロフィルム（１１６枚分を1枚のマイクロフィルムに収めている），コンピューターで同定するためにカード内容を磁気ディスクに収録したものがある。カードの枚数が多いため1枚1枚カードを取り出して，照合するのは不可能であるため，索引書が用意されている。索引書としては4種類の索引書があるが，本書では最もよく用いられているハナワルト法を用いたHanawalt Index Manualと物質名をアルファベット順（無機化合物・有機化合物・鉱物に分類されている）に並べたAlphabetical Index Manualについて解説する。

41-1476 Copyright (C) JCPDS-ICDD 1999 PDF-2 Data Base (Sets 1-49 plus 70-86) Quality : *

K Cl

Potassium Chloride

Sylvite, syn

Rad : CuKa1 λ : 1.54056 Filter : Mono. d-sp : Diff.
Cutoff : 15.0 Int : Diffractometer I/Icor :
Ref : Welton, J., McCarthy, G., North Dakota StateUniv., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1989)

Sys : Cubic S.G. : Fm3m (225)
a : 6.2917 (3) b : c : A : C :
α : β : γ : Z : 4 mp : 790 C
Ref : Copper, M., Rouse, K., Acta Crystallogr., Sec. A, 29 514 (1973)

Dx : 1.988 Dm : 1.990 SS/FOM : F15=88 (.0086,20)

εα : nωβ : 1.4904 εγ : Sign : 2V :
Ref : Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 15 (1964)

Color : White
Peak height intensities. Sample from Mallinckrodt. Lot analysis showed sample as 99.9+% pure. Sample recrystallized from 50/50 ethanol water solvent system and heated at 600 C for 72 hours. sigma(Iobs)=+/-0.07. Si used as internal standards. PSC : cF8. To replace 4-587 and validated by calculated patterns 26-920 and 26-921. Mwt : 74.55. Volume[CD] : 249.06.

d A	Int.	h k l
3.63300	1	1 1 1
3.14600	100	2 0 0
2.22510	37	2 2 0
1.89720	<1	3 1 1
1.81690	10	2 2 2
1.57300	5	4 0 0
1.40710	9	4 2 0
1.28390	5	4 2 2
1.11210	1	4 4 0
1.04850	2	6 0 0
.994800	2	6 2 0
.948500	1	6 2 2
.908100	<1	4 4 4
.872500	1	6 4 0
.840800	1	6 4 2

Strong lines : 3.15/X 2.23/4 1.82/1 1.41/1 1.57/1 1.28/1 1.05/1 0.99/1 3.63/1 1.90/1

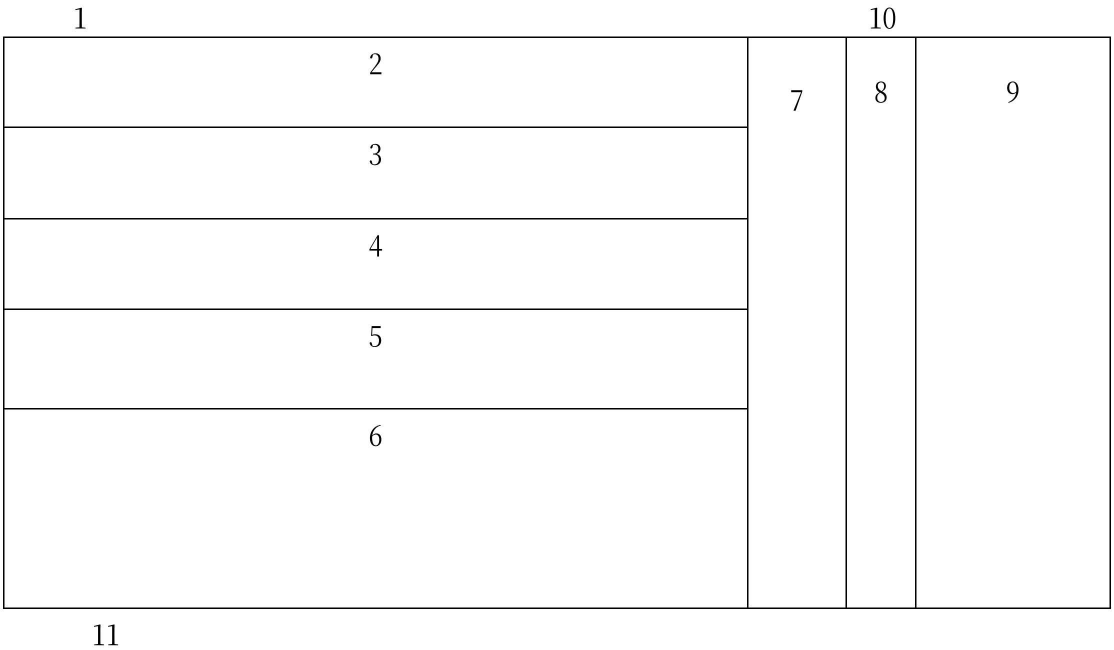


図１０　ICDDカードの一例

1：ICDDカード番号　　2：構造式，鉱物の化学式および鉱物名。

3：測定条件と参考資料名。　　4：結晶学データ（結晶系，空間群，格子定数など）。

5：光学的性質（屈折率，光軸角，密度，融点など）。

6：化学分析値，合成方法，産地、化学式と物質名

7：測定された回折X線の面間隔　　8：相対強度　　9：ミラー指数の値

10：（＊，★，i，○，C）の記号はそれぞれ，＊または★印は信頼性の高いデータ，i印は指数付けの信頼性の低いデータ，○印は信頼性の低いデータ，C印は計算によって求められたデータをそれぞれ示している。

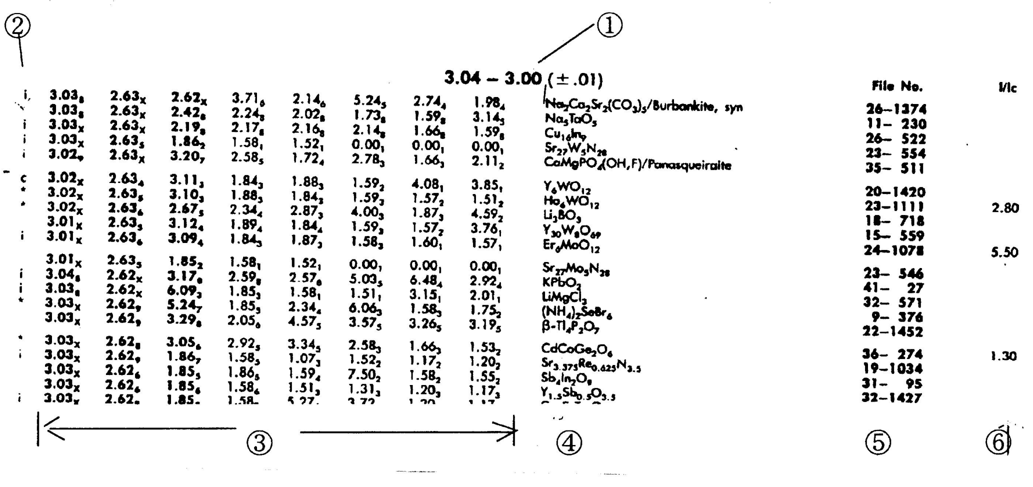
11：測定された回折X線の面間隔の強度順

〔ハナワルト法〕

未知物質の測定結果をＪＣＰＤＳカードと索引書で同定するには，ハナワルト法と呼ばれる現在一般に行なわれている方法を用いる。以下にハナワルトインデックスの一部を示す。この表と比較しながらハナワルト法の同定の手順を説明する。まず未知試料の全回折線について面間隔（d）と相対強度（I/I_1）を求める。面間隔は回折角　（2θ）をブラッグの式より算出し，相対強度はバックグラウンドを差し引いたピーク強度のチャート中の最強線（最も強度の強いピーク）に対する比率として求める。回折角の読み取りは０．０５～０．１°の精度でよい。次にチャート中より3強線（最強線から強度の強い順に3本のピーク）を選びだし，この3本は同一物質からの回折線であると仮定する。そして，この3強線のd値とI/I_1の組合せが，索引書に掲載されているか検索を行なう。

検索の結果それに相当する物質が掲載されている時は，さらに索引書の8強線についても調べる。8強線について，チャート中のピークが一致する場合，該当するＪＣＰＤＳカードデータと回折パターン中のピークのd値とI/I_1を詳細に照合し同定する。もし，3強線のd値とI/I_1が索引書に掲載されていない場合，同一物質からの3強線であるとした仮定が間違っていることになる。この場合，4番目に強いピークも考慮し，4本のピークから，3本のピークの組み合わせを作り，それについて検索を行う。

この作業を回折パターン中のピークが全て同定されるまで繰り返す。同定されたと判定する基準は，物質によって異なる。一般には8強線のd値とI/I_1が一致している必要がある。物質によっては，非常に似た回折パターンを示すものもあるため，元素分析の結果と合わせて解析するのがよい。



										File No.	I/Ic
i	3.03_8	2.63_x	2.62_x	3.71_6	2.14_6	5.24_5	2.74_4	1.98_4	$Na_2Ca_2Sr_2(CO_3)_5$/Burbankite, syn	26–1374	
	3.03_8	2.63_x	2.42_8	2.24_8	2.02_8	1.73_8	1.59_8	3.14_5	Na_3TaO_5	11– 230	
i	3.03_x	2.63_x	2.19_8	2.17_8	2.16_8	2.14_8	1.66_8	1.59_8	$Cu_{16}In_9$	26– 522	
i	3.03_x	2.63_5	1.86_2	1.58_1	1.52_1	0.00_1	0.00_1	0.00_1	$Sr_{27}W_5N_{28}$	23– 554	
i	3.02_9	2.63_x	3.20_7	2.58_5	1.72_4	2.78_3	1.66_3	2.11_2	$CaMgPO_4(OH,F)$/Panasqueiraite	35– 511	
c	3.02_x	2.63_4	3.11_3	1.84_3	1.88_3	1.59_2	4.08_1	3.85_1	Y_6WO_{12}	20–1420	
*	3.02_x	2.63_5	3.10_3	1.88_3	1.84_3	1.59_3	1.57_2	1.51_2	Ho_6WO_{12}	23–1111	2.80
*	3.02_x	2.63_6	2.67_5	2.34_4	2.87_3	4.00_3	1.87_3	4.59_2	Li_3BO_3	18– 718	
	3.01_x	2.63_5	3.12_4	1.89_4	1.84_4	1.59_3	1.57_2	3.76_1	$Y_{30}W_8O_{69}$	15– 559	
i	3.01_x	2.63_6	3.09_4	1.84_3	1.87_3	1.58_3	1.60_1	1.57_1	Er_6MoO_{12}	24–1078	5.50
	3.01_x	2.63_5	1.85_2	1.58_1	1.52_1	0.00_1	0.00_1	0.00_1	$Sr_{27}Mo_5N_{28}$	23– 546	
i	3.04_8	2.62_x	3.17_8	2.59_8	2.57_6	5.03_5	6.48_4	2.92_4	$KPbO_2$	41– 27	
i	3.03_8	2.62_x	6.09_3	1.85_3	1.58_1	1.51_1	3.15_1	2.01_1	$LiMgCl_3$	32– 571	
*	3.03_x	2.62_9	5.24_7	1.85_5	2.34_4	6.06_3	1.58_3	1.75_2	$(NH_4)_2SeBr_6$	9– 376	
	3.03_x	2.62_9	3.29_8	2.05_6	4.57_5	3.57_5	3.26_5	3.19_5	β-$Tl_4P_2O_7$	22–1452	
*	3.03_x	2.62_8	3.05_6	2.92_5	3.34_5	2.58_3	1.66_3	1.53_2	$CdCoGe_2O_6$	36– 274	1.30
i	3.03_x	2.62_9	1.86_7	1.58_5	1.07_3	1.52_2	1.17_2	1.20_2	$Sr_{3.375}Re_{0.625}N_{3.5}$	19–1034	
	3.03_x	2.62_6	1.85_5	1.86_5	1.59_4	7.50_2	1.58_2	1.55_2	$Sb_4In_2O_9$	31– 95	
	3.03_x	2.62_6	1.85_6	1.58_4	1.51_3	1.31_3	1.20_3	1.17_3	$Y_{1.5}Sb_{0.5}O_{3.5}$	32–1427	
i	3.03_x	2.62[illegible]	1.85[illegible]	1.58[illegible]	5.27[illegible]	3.72[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		

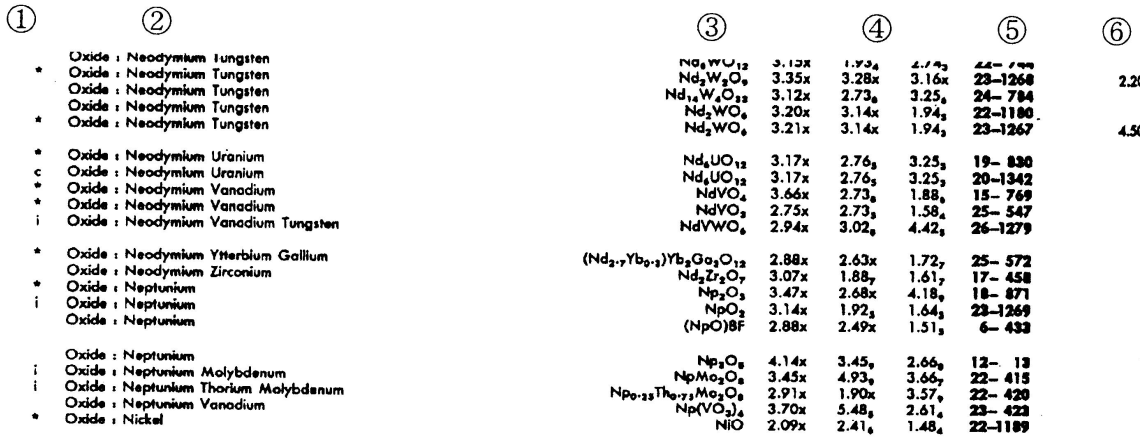
図 11　Hanawalt　Index　Manual　の例

図11にハナワルト法の索引書の一部を示した。①はd値の大区分で，45のグループに区分され，d値の大きいグループから小さいグループへと配列されている。③の一番左のd値がこの中に含まれていることを示している。②には信頼の度合いを示すマーク（★，1，C，○）が記入されている。③は8強線で，3.03_xは面間隔＝3.03Åでxは強度＝100を意味し，2.62_6は面間隔＝2.62Å，小数点三桁目の小文字は強度60%を意味する（ただし，このときの強度は最強線を100%としたときの相対強度であり，一桁目を四捨五入したものである。）。また③欄の左端の面間隔は，①の区分内にある。③欄の左から2列目は，上から面間隔d値の大きい順になっている。これが同一の場合は，左端のd値の大きさの順，これが同一の場合は左から3番目のd値の大きさの順で配列されている。8強線の内の3強線を除いた残りの5本は強度の強い順に記載されている。④は分子式，⑤はＪＣＰＤＳカード番号，⑥は試料に50wt%のアルミナ（ユニォンカバイト社

製リンデA）を混合したときの，試料の最強線強度とα-Al_2O_3の最強線強度との比（相対強度）である。

〔Alphabetical Index Manualによる検索〕

これはアルファベット順に物質名が掲載され，ハナワルトの3強線を検索に用いる索引書である。これは，何らかの有力な情報や同一試料を他の分析方法により試料中の含有元素が明確なときに主にこのインデックスの物質名から3強線を見い出し，測定結果と照合し同定するのに用いられる。Alphabetical Indexの一例を図12に示す。



①	②	③	④			⑤	⑥
	Oxide : Neodymium Tungsten	Nd_6WO_{12}	3.15x	1.93_4	2.74_3	22– 744	
*	Oxide : Neodymium Tungsten	$Nd_2W_2O_9$	3.35x	3.28x	3.16x	23–1268	2.2
	Oxide : Neodymium Tungsten	$Nd_{14}W_4O_{33}$	3.12x	2.73_8	3.25_6	24– 784	
	Oxide : Neodymium Tungsten	Nd_2WO_6	3.20x	3.14x	1.94_3	22–1180	
*	Oxide : Neodymium Tungsten	Nd_2WO_6	3.21x	3.14x	1.94_3	23–1267	4.5
*	Oxide : Neodymium Uranium	Nd_6UO_{12}	3.17x	2.76_5	3.25_3	19– 830	
c	Oxide : Neodymium Uranium	Nd_6UO_{12}	3.17x	2.76_5	3.25_3	20–1342	
*	Oxide : Neodymium Vanadium	$NdVO_4$	3.66x	2.73_8	1.88_6	15– 769	
*	Oxide : Neodymium Vanadium	$NdVO_3$	2.75x	2.73_3	1.58_4	25– 547	
i	Oxide : Neodymium Vanadium Tungsten	$NdVWO_6$	2.94x	3.02_8	4.42_5	26–1279	
*	Oxide : Neodymium Ytterbium Gallium	$(Nd_{2\cdot7}Yb_{0\cdot3})Yb_2Ga_3O_{12}$	2.88x	2.63x	1.72_7	25– 572	
	Oxide : Neodymium Zirconium	$Nd_2Zr_2O_7$	3.07x	1.88_7	1.61_7	17– 458	
*	Oxide : Neptunium	Np_2O_5	3.47x	2.68x	4.18_9	18– 871	
i	Oxide : Neptunium	NpO_2	3.14x	1.92_5	1.64_3	23–1269	
	Oxide : Neptunium	(NpO)8F	2.88x	2.49x	1.51_5	6– 433	
	Oxide : Neptunium	Np_3O_8	4.14x	3.45_9	2.66_9	12– 13	
i	Oxide : Neptunium Molybdenum	$NpMo_2O_8$	3.45x	4.93_9	3.66_7	22– 415	
i	Oxide : Neptunium Thorium Molybdenum	$Np_{0\cdot25}Th_{0\cdot75}Mo_2O_8$	2.91x	1.90x	3.57_9	22– 420	
	Oxide : Neptunium Vanadium	$Np(VO_3)_4$	3.70x	5.48_5	2.61_4	23– 423	
*	Oxide : Nickel	NiO	2.09x	2.41_6	1.48_4	22–1189	

図12　Alphabetical Index Manual　の例

一番左①には信頼の度合いを示すマーク（★，1，C，◯）が記入されている（前述ハナワルト法に同じ：参照）。次に②に物質名がアルファベット順に記載され，次に③に分子式が記載され，④に3強線が記載されている。記載方法は前述のハナワルト法に同じである。⑤はJCPDSカード番号，⑥は試料に50wt%のアルミナ（ユニオンカバイト社製リンデA）を混合したときの，試料の最強線強度とα-Al_2O_3の最強線強度との比（相対強度）である。

〔コンピューターによるデータ検索〕

上記の検索方法に代わり，現在ではコンピューターによるデータ検索が主流となってきているが，最終的には人間による同定結果の確認が必要である。コンピューター検索の場合，検索の条件として，回折パターンと標準データのピークの最低一致本数，ピークが一致したとみなすための許容幅（△d），含有元素の種類などを入力することにより，その条件を満たす候補化合物が短時間（1分以内）に数10種類選出される。実験者はそのリストをもとに未知試料についての情報（他の分析法からの情報）を加味しながら，同定作業を行うことになる。

〔回折パターンの解釈上の留意点〕

同定作業を行う際，ICDDデータと試料の回折線の*d*値やI/I_1が多少異なるときがある。これは，試料調製や測定に起因する場合と，ICDDデータの信頼性による場合などがあるので，考慮する必要がある。

1(A).1.3: 蛍光X線分光法

(原理)

蛍光X線分光法とは，物質にX線を照射し内殻電子を励起し，外殻電子がその内殻軌道に緩和した際に放出する特性X線のエネルギーから定性分析，その強度から元素の定量分析をするものである。前述のように特性X線のエネルギーは，元素に固有の値(準位間の遷移エネルギーが元素に固有)となるため定性分析が可能となる。励起源としてX線を用い，特性X線を発生させることから発生したX線は蛍光X線と呼ばれる。基本的に非破壊分析法であること，スペクトルが単純で解析しやすいこと等から，迅速簡便な主成分分析方法と位置付けられる。一方で，%以下の微量分析や，Na以下の軽原子番号元素の同定や定量分析は困難である。

蛍光X線スペクトルは線スペクトルの一種であり，遷移に関連した準位に応じた名称がつけられている。(図13)。名称は，慣例的にアルファベットの大文字一字，ギリシャ小文字一字と数字の添え字で，$K_{\alpha 1, 2}$の様に示される。最初の文字は，始状態における空孔の存在軌道位置を示す。近年IUPACにより新たな命名法が規定された。この命名法は例えば，L_3殻からK殻へ電子が緩和し，これにより固有X線が発生する($K_{\alpha 1}$)とき，この固有X線を$K-L_3$と，またM_3からL_2によるものは L_2-M_3と表示する。さらにこれまで$K_{\alpha 1}$と$K_{\alpha 2}$を区別せずにK_αと表示していたものも$K-L_{2,3}$と表示している。この新しい表示方法は特性X線の発生に関与する軌道がわかりやすい利点があり，今後はこれを使用すべきである。しかしながら，本実験では使用されているチャート集は旧表示法のものであり，また現在でもそれが多用されていることから本書では旧表示法を用いる。

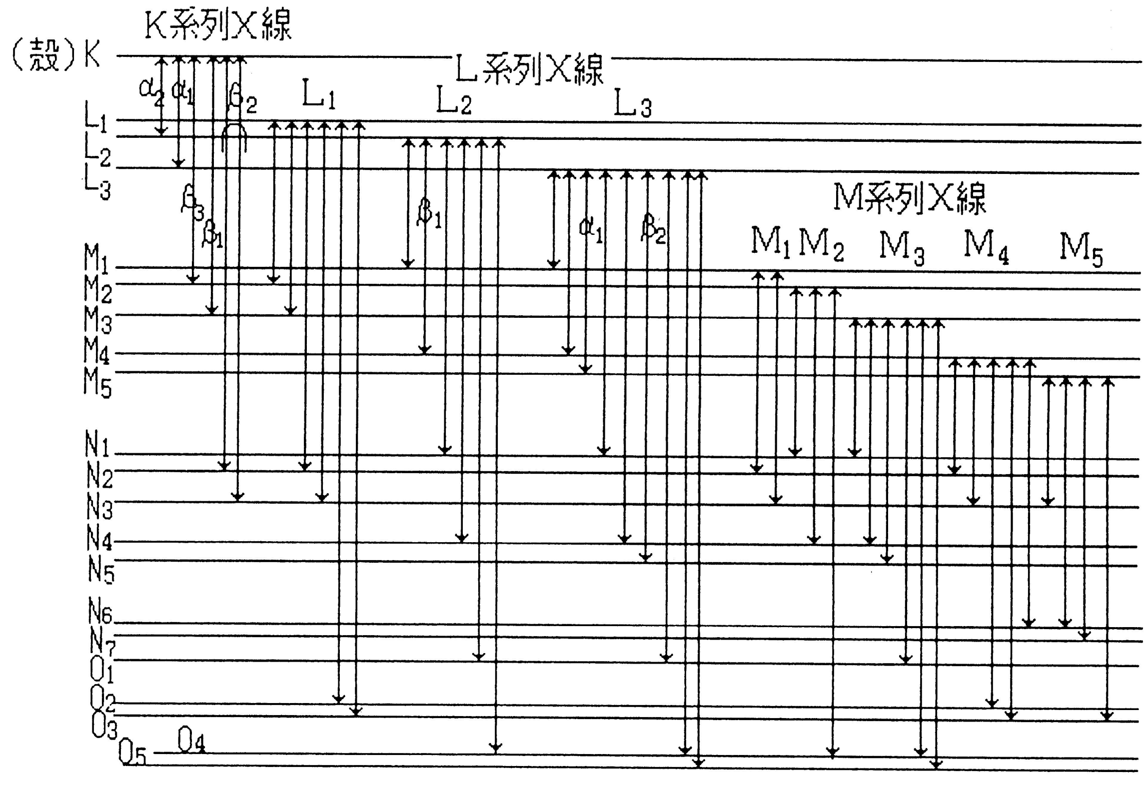


図 13　エネルギー準位と特性 X 線の命名

1s電子が励起されればK線，2sあるいは2pであればL線である。内殻間遷移の場合は，主量子数 n，方位量子数 l，内部量子数 j (方位量子数とスピン量子数の合成)とすると，遷移に関する二つの準位に

対して，

$$\Delta n=0,\quad |\Delta l|=1,\quad |\Delta j|=0,1$$

という選択則がある。また，それぞれの系列においてα，β等の順により相対強度がだんだん弱くなっていく（表2）。また，K_αはL_αより数倍から一桁程度強度が高い。一つのチャートに同じ元素の二つ以上の系列が出現する例は，極めて限られている。一方，妨害元素等の重複線で隠されていない限り，系列線すべて，すなわちK_α，K_βのペア，あるいはL_αと何本かのL_βが必ずチャート上に存在する。それぞれのエネルギー及び相対強度の様子とデータブック等と比較することで，元素の同定が確実に行える。

表2　固有X線の相対強度

K系列 スペクトル線	強度(%)	L系列 スペクトル線	強度(%)
$K_{\alpha 1}$ (K－L_3)	100	$L_{\alpha 1}$ (L_3－M_4)	100
$K_{\alpha 2}$ (K－L_2)	50	$L_{\beta 1}$ (L_2－M_4)	50
$K_{\beta 1}$ (K－M_3)	21	$L_{\beta 2}$ (L_3－N_5)	20
$K_{\beta 3}$ (K－N_3)	3	$L_{\alpha 2}$ (L_3－M_4)	11
		$L_{\gamma 1}$ (L_2－N_4)	10
		$L_{\beta 3}$ (L_1－M_3)	6

注1：それぞれの系列で最強線を100とした。
注2：（）は新IUPAC表示

（装置の構成）
〔X線の分光系〕
X線分光系としては，比例計数管と分光結晶を組み合わせた波長分散型（WDS: wavelength dispersive X-ray spectroscopy）と半導体検出器によるエネルギー分散型（EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy）があり，測定目的によって使い分ける（図14）。

WDSではブラッグ反射の条件を利用して結晶を分光器としてX線を分光して検出する。従って，X線スペクトルに対する分解能及び定量精度の面では，WDSが優れている。EDSは，高電圧を印加したSi半導体にX線を入射したときに励起されるホール・電子対の数が入射X線のエネルギーに比例するという原理に基づいている。従って，半導体検出器からの電圧パルスの強度がエネルギー値を，パルスの数が強度を示すことになり，分光・検出を兼用している。検出器から発生した信号は波形増幅器で処理され，多重波高分析器（マルチチャンネルアナライザー，MCA）によりデータ処理される。MCAでは横軸がパルス波高値，すなわちX線エネルギー，縦軸が該当パルス波高値の強度となり，蛍光X線スペクトルが得られるこ

となる。通常，6keVのX線に対して百数十eV程度のエネルギー分解能となる。短時間で多元素同時分析ができ，またX線取り込みの立体角が大きいことによる検出効率の高さ，装置の操作性の簡便さからEDSが一般的には用いられ，本実験でもこのEDS方式を用いている。

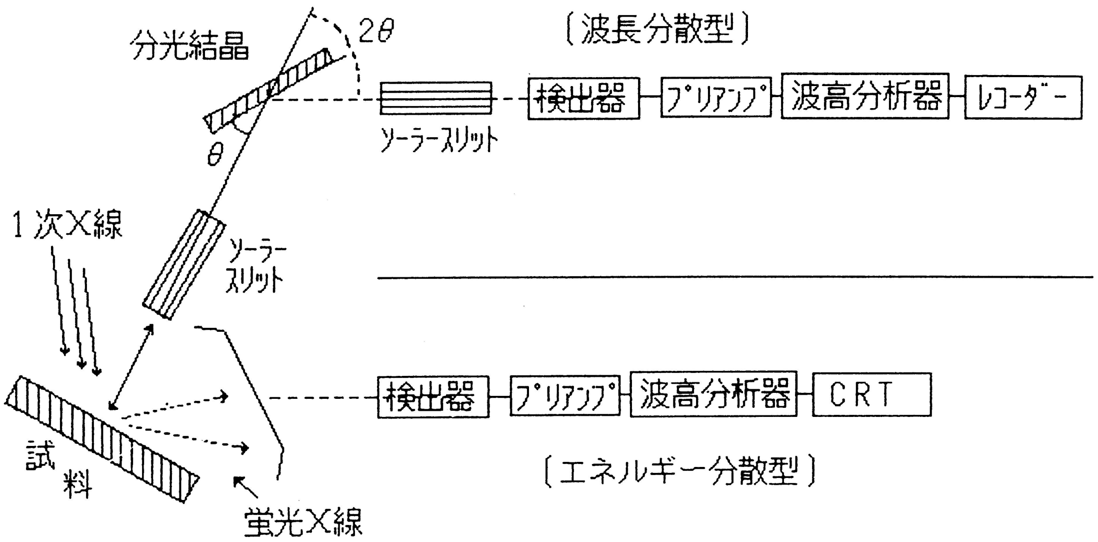


図１４　波長分散とエネルギー分散の装置構成概要図

(定性分析法)

蛍光X線スペクトルは，横軸がX線のエネルギー値，縦軸が強度（カウント数）として得られる。そのスペクトルから各ピーク位置のエネルギー値を読み取り，データ集を用いて検索し，元素の同定を行う。本実験で使用する装置は，コンピューター上でデータの取り込みや処理，検索機能が付加されており，実験ではデータベースソフトを用いた検索を行う。

以下にコンピューター上で行われている検索手順を紹介する。各元素に対応した各蛍光X線のエネルギーおよび強度比がデータベース化されている。本実験で用いるソフトは自動定性と手動定性の二つをやり方がある。これらは得られたスペクトルからピークを見つけ出し自動的にデータベースと照合する。自動定性では，波形処理してデータベースと照合しやすいスペクトルに整形（バックグラウンド除去やスムージングなど）した後，ピークを検出する。次にある程度の誤差範囲を含みつつデータベースと照合する。一つのピークが認識されると，付随するK_β線（あるいはK_αのライン）の有無，その強度比をもとにピークを帰属する作業を全検出ピークに対して行う。またそれに合致しないピークは，再び同様の作業を行い，ピークの帰属を実行する。全帰属を終了し，FP法などの定量（後述）を行った結果を出力する。自動定性では可能性のある元素はなるべく残すアルゴリズムとなっており，このためS/N比やS/B比の悪いスペクトルでは，多くの元素を定性結果として出すことがあるので最終的には測定者が判断する必要がある。

(定量分析法)

蛍光X線スペクトルの強度は，理想的な状態ではその元素の存在量に比例する。したがって，適当な標準試料との強度の比較により定量分析が可能である。測定試料のみで特定元素の定量分析ができると考えている場合があるが，蛍光X線分析法にかぎらず，一般に機器分析法は標準試料との比較による検量法で定量分析を行う。正確な結果を得るには湿式法等の化学分析で正確に値づけされる標準試料群を用いることが必要である。ただし，蛍光X線分析法の場合，蛍光X線は発生時から試料の外に出るまでに

様々な過程を経る。そのため信号強度は試料自体の持つ性質に影響を受ける場合がほとんどであり，マトリックスを考慮した標準試料の調製が必要である。一方で，一度検量線を求めておけば，非破壊かつ迅速に定量結果が求められるという特徴があり，蛍光X線分光法が管理分析法として広く普及している理由もその点にある。

検量線を作成する方法としては，標準試料との比較が最も一般的であり，試料量が十分にあれば場合によっては添加法も用いることができる。また，理論式に基づいて定量数値を求めるファンダメンタル・パラメーター法（FP法）と呼ばれる方法も用いられている。

参考　定量用試料の調製

検量線法を行うためには，測定試料と類似した組成や状態をもつ正確な標準試料群が要求される。対象元素の濃度が比較的薄い領域以外では，たとえどんなに均一な試料を用いても，ほとんどの場合原点を通る直線の検量線を得ることはできない。これは試料中の他の元素によって，様々な割合で蛍光X線が吸収されること（吸収効果），他の元素から発生した蛍光X線によって分析元素の蛍光X線がさらに励起されること（励起効果），分析線のすぐそばに他の元素の線が重なっている場合等による。しかし，分析試料の濃度近傍の検量線が得られるのであれば，ある程度の精度での定量は十分可能であり，工程管理ではこの単純な検量線法が最もよく用いられている。

一方，吸収・励起効果を避けるために，試料をX線を良く吸収する（質量吸収計数の大きい）物質に均一に混ぜてしまう方法がある。希土類の酸化物等の定量によく用いられる。また，共存元素の同定がされている場合，様々なモデルをもとに吸収・励起および線の重なり等の補正を行う方法が数多く提案されている。

定量分析を行うためには，以上の他に，試料の形態が非常に重要である。蛍光X線の測定時は，物質の表面からおよそ数10ミクロン程度の深さからの信号を検出している。従って，表面の分析元素濃度が試料の平均値を代表していなければならず，固体であれば表面の平滑度，粉末であれば粒度が結果の精度に大きく影響する。また，試料の偏析などの不均一性も大変重要なファクターとなる。このため，表面研磨の方法，粉末試料の粉砕やプレス成形などの処理方法，あるいは酸化物系の試料等をガラス中に溶かし込む方法（ガラスビード法）等によって均一化して定量精度を高める様々な工夫がなされている。

1(A).2:　実験

(1) 実験の目的

用意された2種類の化合物が混合された未知試料に関して，含有物質の同定および成分の定量をX線回折法および蛍光X線分光法により行い，無機物質の組成・構造を決定する方法を学ぶ。

(2) 実験装置

(3) (i)　蛍光X線分光装置（日本電子製　JSX－3400RⅡ）

電圧　5－30kV（5kVステップ）
電流　0.002-0.3mA

ターゲット　Rh
照射面積　10　mmφ
検出器　Si半導体検出器
測定可能元素　Na～U
コンピューター　HP　xw4400
OS　WindowsXP



図18　蛍光X線分光装置写真

(ii) X線回折装置（リガク ミニフレックスII）

電圧 30kV
電流 15mA
ターゲット Cu
掃引角度（2θ） 15°から90°
検出器 Na(I)シンチレータ検出器
コンピューター HP Compaq
OS WindowsXP

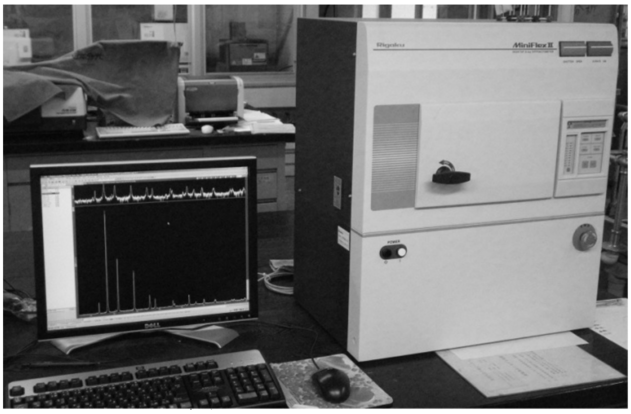


図19 X線回折装置写真

（4）実験操作

用意された混合未知試料を粉砕し，蛍光X線測定用試料ホルダーおよびX線回折測定用試料ホルダーを作製し，蛍光X線分光法測定により元素の定性分析，X線回折法により結晶構造から物質の同定，蛍光X線分光法により各成分の定量分析を行う。

（操作1）試料ホルダーの作製

（以下の作業に関しては紙の上で行うこと。試料を取り扱う時はビニール手袋をして行った方がよい。）

1) 試料の粉砕

与えられた未知試料約2gをはかりで秤とり、洗浄済みの乳鉢に移し，結晶粒がみえなくなるまで約3分ほど粉砕する。

2) 蛍光X線用試料ホルダーの作成

(a) 次のものを準備する。

・ 蛍光X線用固体試料用ホルダー
・ マイラーフィルム
・ 多孔質フィルム（装置内を真空に引くときホルダー内の空気を通して粉末を飛散させない為に使用）

(b) マイラーフィルムを10cm程度とり，蛍光X線用固体試料用ホルダーの片側に装填する。

(c) スパチュラを用いて粉砕した試料を1g程度ホルダー内に入れる。（上から覗いて反対面が見えなければよい）

(d) 多孔質フィルムを10cm程度とり，蛍光X線用固体試料用ホルダーの反対側に装填する。

注意1：マイラーフィルムの測定面を手で触ったりするとリンなどの人体成分のピークが検出されることがあるので注意する。

2：多孔質フィルムは繰り返し使用すること。

なお，詳細はhttp://www.chem.t.u-tokyo.ac.jp/experiment/bunseki/04050243.htmに記述されている。

3) 粉末X線用試料ホルダーの作成

(a) 次のものを準備し，キムワイプで汚れをきれいにふきとること。

・ 粉末X線回折用試料用ホルダー
・ ガラス板

(b) 白紙上に粉末X線回折用試料用ホルダーを置き，スパチュラを用いて，粉砕した試料をホルダー内

部にのせる。

(c) これをガラス板で上から押しつけ粉末試料を固定する。

(d) ホルダーの壁の高さまでガラス板で試料を圧縮しながら削り取る。もし，薄くなったところがある場合には，試料を少しのせ(c)と同様に固定する。

(e) まわりについた試料は，はけやキムワイプ等を用いてふき取る。

(操作2) 蛍光X線スペクトルの測定

測定の詳細および定量法については，実験中に担当者が説明する。

(操作3) X線回折の測定

1) 装置への試料ホルダーの装填

1. 試料室ドアの開閉

試料室のドアをゆっくり開ける。

表示パネルのSHUTTERランプが消えていることを確認。

2. 試料室中心部の試料台にセットする。

試料ホルダーがしっかり装着されていることを確認する。

3. 試料室の扉を閉める。

表示パネルのPOWER，X－RAY，SHUTTERのランプが点灯していることを確認する。その時READYランプは消灯。

メンテナンス表示部のSCANランプの点灯を確認する。

上以外の表示パネル，メンテナンス表示部が点灯していないことを確認する。

4.PCを操作し必要な情報を入力した後、測定開始をクリックする。

以上の測定の詳細については，実験中に担当者が説明する。

(操作4) 未知試料の同定

蛍光X線測定結果およびX線回折パターンから未知試料中の混合化合物の同定を行う。蛍光X線結果の定性分析から化合物を絞り込み，先述したX線回折パターンの解析法により未知試料の構成成分を同定していく。なお、本実験で用いる蛍光X線分析装置ではナトリウムより原子量の少ない元素は検出できない。

(操作5) 蛍光X線分光法による各成分の定量

(a) 検量線用試料の作成

未知試料中の2種類の化合物が同定できれば，その化合物の標準試薬を混合して，検量線用試料を作成する。その検量線用試料は以下のように調製する。

(i) 用意された標準試料群から各自の未知試料を構成している2種類の化合物を選定する。

(ii) これらを以下の表のようになるように秤量する。合計量は1g程度とする。混合する割合は表の値に比較して数%違っていてもかまわないが，その値は正確に読みとること。

表3 検量線用試料

	1	2	3	4
化合物A	80%	60%	40%	20%
化合物B	20%	40%	60%	80%

(iii) はかり取った検量線用試料を乳鉢で平均化するように混ぜ合わせる。

(iv) 良く混合した試料を先述と同様にして試料ホルダーとする。

(v) 検量線用試料を全て測定する。測定結果から検量線を作成し、初めに測定した未知試料の結果から混合比を求める。

1(A)3: 結果のまとめと設問

混合未知試料の二種類の化合物の同定結果および混合比を求め, 導出した根拠を明確にしてレポートを作成する。また下記の設問に答えなさい。

(設問)

(1) 蛍光X線分光法において, 定性分析を行う手順を簡潔に述べよ。

(2) 蛍光X線分光法による定量分析における問題点を述べよ。

(3) X線回折パターンから結晶構造および物質を同定する手順を簡潔に述べよ。

(参考書)

1)村田 二郎 他 コンクリートの科学と技術 山海堂 (1996)

2)大野勝美, 川瀬晃, 中村利広, X線分析法 共立出版 (1987)

3)An Introduction to X-Ray Spectrometry: Ron Jenkins, Heyden & son (1974)

4)Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis:
Eugen P. Bertin, Plenum Press (1984)

5)高良和武 他 X線解析技術 東大出版 (1979)